

T. Shiozaki et al.

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

9/19/03

Q77349

10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 9月27日

出願番号

Application Number:

特願2002-282874

[ ST.10/C ]:

[ J P 2002-282874 ]

出願人

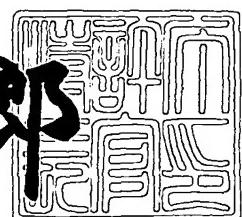
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 7月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052311

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154895

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C323/22

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社  
内

【氏名】 塩崎 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社  
内

【氏名】 葉賀 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 3-メチルチオプロパナールの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリレインとメチルメルカプタンとを、酸性化合物と該酸性化合物1モルに対して0.3モル以下の塩基性化合物とともに反応系内に供給しながら、反応させることを特徴とする3-メチルチオプロパナールの製造方法。

【請求項2】

酸性化合物と塩基性化合物とを予め混合してから反応系内に供給する請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリレインとメチルメルカプタンとを反応させて3-メチルチオプロパナールを製造する方法に関するものである。3-メチルチオプロパナールは、飼料添加物であるメチオニンやそのヒドロキシ類縁体(2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタン酸)の製造中間体等として有用である。

【0002】

【従来の技術】

従来、3-メチルチオプロパナールを製造する方法の1つとして、アクリレインとメチルメルカプタンとを酸／塩基混合触媒を用いて反応させる方法が知られている。例えば、米国特許第2776996号明細書(特許文献1)には、酸／塩基のモル比を0.05～1.0として、メチルメルカプタンと塩基を混合した中にアクリレインと酸を供給する方法が記載されている。また、英国特許第1166961号明細書(特許文献2)には、塩基を酸より過剰に使用して、アクリレインと酸と塩基を混合した中にメチルメルカプタンを供給する方法や、アクリレイン、メチルメルカプタン、酸および塩基を共フィードする方法が記載されている。さらに、米国特許第6031138号明細書(特許文献3)には、塩基を酸と等モル使用して、アクリレイン、メチルメルカプタン、酸および塩基を共フィ

ードする方法が記載されている。

【0003】

【特許文献1】

米国特許第2776996号明細書

【特許文献2】

英國特許第1166961号明細書

【特許文献3】

米国特許第6031138号明細書

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら従来の方法では、高沸点副生物が生成しやすく、得られる3-メチルチオプロパナールの品質が必ずしも満足できるものではなかった。そこで、本発明の目的は、高沸点副生物の生成が抑制された条件下に、高品質の3-メチルチオプロパナールを製造しうる方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は銳意研究を行った結果、アクロレイン、メチルメルカプタン、酸性化合物および塩基性化合物を共フィードしながら反応を行う際、塩基性化合物の使用量を酸性化合物に対して特定割合以下とすることにより、3-ヒドロキシ-2-メチルチオメチル-4-ペンテナールや2-メチルチオメチル-5-メチルチオ-2-ペンテナールのような高沸点副生物の生成が抑制されて、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、アクロレインとメチルメルカプタンとを、酸性化合物と該酸性化合物1モルに対して0.3モル以下の塩基性化合物とともに反応系内に供給しながら、反応させることにより、3-メチルチオプロパナールを製造する方法に係るものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、アクロレイン、メチルメルカプタン、酸性化合物および塩基性化合物を、反応系内に供給しながら反応を行うこ

とにより、3-メチルチオプロパナールを含む反応混合物を得る。ここで上記原材料を反応系内に供給しながら、反応混合物を反応系内から抜き出すことにより、連続式で反応を実施することができる。

## 【0007】

メチルメルカプタンの使用量は、通常、アクロレインと等モル前後であるが、得られる3-メチルチオプロパナールの臭気を抑制する点からは、アクロレインの方を若干過剰とするのが好ましく、好適には、アクロレイン1モルに対して0.95~0.99モルのメチルメルカプタンが使用される。

## 【0008】

酸性化合物としては、無機酸および有機酸のいずれも用いることができ、無機酸としては、例えば、硫酸、磷酸のようなオキソ酸；フッ化水素、塩化水素、臭化水素のようなハロゲン化水素等が挙げられる。有機酸としては、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、アクリル酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸のような脂肪族モノカルボン酸；蔴酸、琥珀酸、アジピン酸のような脂肪族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、安息香酸、桂皮酸、フル酸、チオフェンカルボン酸のような芳香族モノカルボン酸；フタル酸のような芳香族ポリカルボン酸等のカルボン酸や、硫酸モノエステル、スルホン酸が挙げられる。中でもカルボン酸が好適である。

## 【0009】

塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムのような無機塩基や、ピペリジン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、キノリン、ウロトロピン、N,N-ジメチルアニリンのような含窒素有機塩基が挙げられる。

## 【0010】

塩基性化合物の使用量は、酸性化合物1モルに対して0.3モル以下である。このように塩基性化合物の使用量を酸性化合物に対して特定割合以下とすることにより、3-ヒドロキシ-2-メチルチオメチル-4-ペンテナールや2-メチ

ルチオメチル-5-メチルチオ-2-ペンテナールのような高沸点副生物の生成が抑制されて、高品質の3-メチルチオプロパナールを製造することができる。なお、塩基性化合物の使用量の下限は、酸性化合物1モルに対して通常0.05モル程度であり、好適には、酸性化合物1モルに対して0.1~0.25モルの塩基性化合物が使用される。

## 【0011】

また、酸性化合物の使用量は、メチルメルカプタン1モルに対して、通常0.001~0.05モルであり、好ましくは0.005~0.02モルである。

## 【0012】

酸性化合物と塩基性化合物の供給については、予め両者を混合しておいて、この混合物を供給原料として用いるのが、操作性等の点から望ましい。また、上記反応においては、必要に応じて反応に不活性な溶媒等、他の成分を供給することもできる。

## 【0013】

上記反応の温度は、通常40~100°C、好ましくは60~80°Cであり、反応時間は、通常1.0分~24時間程度である。また、反応は減圧下、常圧下、加圧下のいずれで行ってもよい。

## 【0014】

得られた3-メチルチオプロパナールを含む反応混合物の後処理操作については、公知の方法を適宜選択することができるが、例えば反応混合物を蒸留することにより、該混合物から3-メチルチオプロパナールを分離、精製することができる。

## 【0015】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

## 【0016】

## 実施例1

アクロレイン供給口、メチルメルカプタン供給口および酢酸/ピリジン混合物

供給口を有し、反応液出口部に滞留槽が装着されたループ型反応器を使用して、単位時間あたり、純度92重量%のアクロレインを100重量部、メチルメルカプタンを77.9重量部、および酢酸/ピリジン=1/0.13(モル比)の混合物を0.98重量部の割合で供給し、温度70℃、滞留時間45~50分で連続式反応を行った。この間、ループ型反応器内の反応液は、単位時間あたり2500重量部の速度で内部循環させた。

## 【0017】

得られた反応液を高速液体クロマトグラフィーで分析して面積百分率値を求めた結果、未反応原料のアクロレインおよびメチルメルカプタンはそれぞれ0.049%および0.004%であり、目的物の3-メチルチオプロパナールは88.25%であり、高沸点副生物の3-ヒドロキシ-2-メチルチオメチル-4-ペンテナールおよび2-メチルチオメチル-5-メチルチオ-2-ペンテナールはそれぞれ0.24%および0.06%であった。

## 【0018】

## 実施例2

酢酸/ピリジン=1/0.13(モル比)の混合物0.98重量部に代えて、酢酸/ピリジン=1/0.15(モル比)の混合物1.03重量部を供給した以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた反応液を高速液体クロマトグラフィーで分析して面積百分率値を求めた結果、未反応原料のアクロレインおよびメチルメルカプタンはそれぞれ0.034%および0.011%であり、目的物の3-メチルチオプロパナールは88.01%であり、高沸点副生物の3-ヒドロキシ-2-メチルチオメチル-4-ペンテナールおよび2-メチルチオメチル-5-メチルチオ-2-ペンテナールはそれぞれ0.23%および0.06%であった。

## 【0019】

## 比較例1

酢酸/ピリジン=1/0.13(モル比)の混合物0.98重量部に代えて、酢酸/ピリジン=1/0.51(モル比)の混合物0.73重量部を供給した以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた反応液を高速液体クロマトグラ

フィーで分析して面積百分率値を求めた結果、未反応原料のアクリレインおよびメチルメルカプタンはそれぞれ0.02%および0.15%であり、目的物の3-メチルチオプロパナールは89.26%であり、高沸点副生物の3-ヒドロキシ-2-メチルチオメチル-4-ペンテナールおよび2-メチルチオメチル-5-メチルチオ-2-ペンテナールはそれぞれ0.73%および0.10%であった。

## 【0020】

## 比較例2

酢酸/ピリジン=1/0.13(モル比)の混合物0.98重量部に代えて、酢酸/ピリジン=1/0.51(モル比)の混合物1.45重量部を供給した以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた反応液を高速液体クロマトグラフィーで分析して面積百分率値を求めた結果、未反応原料のアクリレインおよびメチルメルカプタンはそれぞれ0.212%および0.02%であり、目的物の3-メチルチオプロパナールは87.79%であり、高沸点副生物の3-ヒドロキシ-2-メチルチオメチル-4-ペンテナールおよび2-メチルチオメチル-5-メチルチオ-2-ペンテナールはそれぞれ0.41%および0.12%であった。

## 【0021】

## 【発明の効果】

本発明によれば、アクリレインとメチルメルカプタンとから、高沸点副生物の生成が抑制された方法で、高品質の3-メチルチオプロパナールを製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アクロレインとメチルメルカプタンとを、3-ヒドロキシ-2-メチルチオメチル-4-ペンテナールや2-メチルチオメチル-5-メチルチオ-2-ペンテナールのような高沸点副生物の生成が抑制された条件下に反応させて、高品質の3-メチルチオプロパナールを製造すること。

【解決手段】 アクロレインとメチルメルカプタンとを、酸性化合物と該酸性化合物1モルに対して0.3モル以下の塩基性化合物とともに反応系内に供給しながら、反応させることにより、3-メチルチオプロパナールを製造する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月 28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 8日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友化学工業株式会社